

NGHIÊN CỨU TẠO LỚP PHỦ GỐM WC-12Co BỀ MẶT TRỤ TRONG LÀM VIỆC TRONG MÔI TRƯỜNG KHẮC NGHIỆT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN PHỦ HVOF

RESEARCH ON CREATING WC-12Co CARBIDE COATING FOR INTERNAL SURFACES WORKING IN HARSH ENVIRONMENTS BY USING HIGH VELOCITY OXYGEN-FUEL THERMAL SPRAY (HVOF)

Nguyễn Tuấn Hải¹, Đinh Văn Chiến^{2,3}

¹Khoa Kỹ thuật, Trường Đại học Công nghệ Đồng Nai

²Trường Đại học Mở – Địa chất

³Trường Đại học Kinh tế – Công nghệ Thái Nguyên

TÓM TẮT

Phương pháp mạ crôm cứng (EHC) để tạo lớp phủ bảo vệ thường được sử dụng rộng rãi trong ngành hàng không, ô tô và thiết bị dầu khí ngoài khơi... Tuy nhiên, công nghệ mạ tác động xấu đến môi trường do dung dịch mạ crom chứa các hợp chất crom hóa trị sáu (Cr^{6+}), một chất cực kỳ độc hại và gây ung thư. Giải pháp thay thế cho EHC đã được phát triển rộng rãi trong thập kỷ qua bằng công nghệ phun phủ nhiệt sử dụng nhiên liệu oxy tốc độ cao (HVOF). Công nghệ HVOF cho trạng thái hạt phun hoạt động ở động năng cao, nhiệt độ hạt thấp, nâng cao đặc tính chống mài mòn và ăn mòn. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu tạo lớp phủ gốm WC-12Co bằng công nghệ HVOF nhằm nâng cao chất lượng của bề mặt bên trong chi tiết trụ trong môi trường làm việc khắc nghiệt. Vật liệu nền được sử dụng là ống thép CT38. Các đặc tính lớp phủ được nghiên cứu bao gồm độ xốp, độ cứng tế vi, độ bám dính với nền thép, thành phần pha. Có ba thông số công nghệ phủ đã được khảo sát gồm tốc độ súng phun tương đối, khoảng cách phun và lưu lượng bột. Hệ thống phun HVOF được trình bày trong nghiên cứu cùng với đồ gá phun được thiết kế đặc biệt cho hệ thống phun bề mặt trong với đường kính tối thiểu 400 mm đã được chế tạo và với khả năng phun mẫu ở chiều sâu lên tới 600 mm. Các đặc tính của lớp phủ được thảo luận để tối ưu hóa hơn nữa hiệu suất của lớp phủ trong các ứng dụng tương lai.

Từ khóa: HVOF; WC-12Co; Bề mặt trong; Lớp phủ phun nhiệt.

ABSTRACT

Electrolytic hard chrome (EHC) methods are still widely utilized in the aerospace, automotive, and offshore industries. Alternative solutions to EHC have been widely developed in the past decade by High-velocity oxygen-fuel (HVOF) processes, which operate at higher kinetic energy and more particularly at lower temperatures, significantly increasing wear and corrosion resistance properties. The paper presents the research results on the fabrication of WC-12Co carbide coatings by HVOF, which was used to improve the quality of the internal surface of pipes 

operating in aggressive environments. The pipe material used is CT38 steel pipe, the investigated coating properties include porosity, microhardness, adhesion to steel substrates, and phase composition. There are three coating technology parameters that have been surveyed, including relative spray gun speed, spray distance, and powder flow. A dedicated internal diameter HVOF system is presented here and specially designed fixtures with a minimum inside diameter of 400 mm have been manufactured for this purpose, with a possibility to spray samples at increasing lengths up to 600 mm. Coating properties are discussed for further optimization of coating performance.

Keywords: *High-velocity oxygen fuel; WC-12Co; Internal surface; Thermal spray coatings.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong nhiều ngành công nghiệp sử dụng các chi tiết như: van, lòng khuôn, xylanh, đường ống... sử dụng bề mặt làm việc là bề mặt trong. Các bộ phận, chi tiết này được sử dụng rộng rãi để vận chuyển các vật liệu rắn, lỏng hoặc sử dụng trong thiết bị áp lực và chúng thường hoạt động trong điều kiện khắc nghiệt như ăn mòn và mài mòn, nhiệt độ cao. Bảo vệ bề mặt bên trong của chi tiết nhằm nâng cao tuổi thọ hoạt động của chúng đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu và đạt được thành công đáng kể [1-3]. Phương pháp phổ biến được sử dụng hiện nay để bảo vệ bề mặt trong là crom cứng công nghiệp hoặc tạo crom cứng điện phân (EHC). Công nghệ EHC đã chứng minh được hiệu quả trong việc bảo vệ bề mặt. Tuy nhiên, phương pháp này đặt ra các vấn đề như yếu trước ngoại lực, độ bám dính kém. Phun nhiệt oxy-nhiên liệu tốc độ cao (HVOF) là công nghệ có thể thay thế EHC vì nó mang lại khả năng chống ăn mòn và mài mòn cao hơn, nâng cao hiệu quả tổng thể [4-5].

Lớp phủ bề mặt các-bít vonfram WC-Co thường được sử dụng để tăng độ cứng, khả năng chống mài mòn và chống ăn mòn của các bộ phận kỹ thuật khác nhau, vật liệu này có thể được tạo lên trên bề mặt bởi công nghệ phun HVOF. Người ta đã chứng minh rằng lớp phủ WC-Co được phun nhiệt thể hiện các cấu

trúc vi mô đa pha phức tạp [6-9]. Mức độ phân hủy bột trong quá trình phun bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố quá trình phức tạp nhưng chủ yếu phụ thuộc vào hai yếu tố: quá trình nhiệt độ – thời gian của các hạt trải qua và đặc tính của hạt như kích thước hạt, độ xốp và kích thước hạt. Sự phân hủy xảy ra ở nhiệt độ cao và vận tốc thấp. Việc sử dụng kích thước hạt nhỏ trong các hạt bột đều thúc đẩy sự hòa tan gồm vào ma trận nóng chảy và quá trình khử cacbon sau đó.

So với phun bề mặt ngoài, quá trình phun phủ bề mặt bên trong của chi tiết vẫn còn nhiều vấn đề cần được nghiên cứu như:

- Súng phun phải có khả năng hoạt động ở khoảng cách phun ngắn. Khi các hạt trải qua quá trình tăng tốc ở khoảng cách phun ngắn, kết quả cuối cùng là chất lượng lớp phủ kém do vận tốc không đủ của các hạt khi va chạm với chất nền.

- Quá trình oxy hóa các hạt có thể xảy ra nhiều hơn khi phun vật liệu dạng bột mịn hơn so với phun ngoài.

- Các hạt mịn hơn có xu hướng đi theo đường đi của dòng không khí mạnh hơn so với các hạt lớn hơn và do các dòng không khí ở gần bề mặt tách ra khỏi bề mặt nên các hạt nhỏ hơn có thể đi theo đường này, không bám vào bề mặt.

- Quá trình oxy hóa của vật liệu phủ có thể xảy ra sau sự tác động của các hạt vật liệu phủ lên vật liệu nền.

Tóm lại, quá trình tạo lớp phủ bề mặt trong phức tạp hơn quá trình phun bề mặt ngoài và chưa có công trình nào công bố ở Việt Nam. Trong bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu, thử nghiệm đánh giá cơ tính của lớp phủ WC-12Co chế tạo bằng phương pháp phun nhiệt HVOF bề mặt trong chi tiết trên nền thép ống CT38.

2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Tạo lớp phủ thử nghiệm

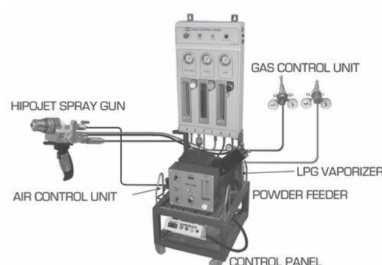
Hệ thống thiết bị HVOF cầm tay HP-2700M chế tạo bởi công ty MEC – Ấn Độ (Hình 1) kết hợp với đồ gá chuyên dùng được thiết kế đặc biệt phun bề mặt trong được dùng để tạo lớp phủ.

Để bề mặt lớp phủ đạt chất lượng, quá trình phun bề mặt bên trong của chi tiết cần đảm bảo chuyển động đồng đều giữa tốc độ quay của ống và chuyển động tịnh tiến của súng phun dọc theo trục của ống. Tốc độ chuyển động dọc trục cần được điều khiển độc lập để duy trì các thông số tốc độ chuyển động tương đối giữa súng phun và bộ phận được phun. Trên cơ sở đó, đồ gá phun đặc biệt được thiết kế và chế tạo phù hợp với mẫu phun trong nghiên cứu (Hình 2).

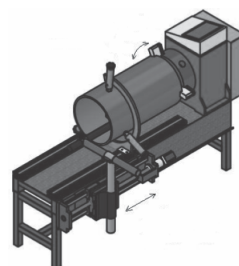
Lớp phủ được tạo thành trên bề mặt trụ trong của ống thép CT38 có đường kính OD = 406 mm và ID = 390 mm (Hình 3). Chiều dày lớp phủ các mẫu sau khi phun trong khoảng 450-500 μm .

Bột WC-12Co với các đặc tính thể hiện Bảng 2 dùng trong nghiên cứu tạo lớp phủ

bằng phương pháp phun nhiệt HVOF là loại bột nguyên liệu thương mại có thành phần 88% WC, 12%Co được tạo ra bằng phương pháp kết tụ và thiêu kết với kích thước trung bình 15-45 μm . Bảng 1 trình bày các thông số chế độ phun để tạo lớp phủ dùng trong thử nghiệm, bao gồm ba thông số chính được nghiên cứu thử nghiệm trên phạm vi rộng để xác định chế độ công nghệ phù hợp làm cơ sở cho việc ứng dụng thực tế tạo lớp phủ trên bề mặt trong của ống. Đó là khoảng cách phun L, lưu lượng phun P và vận tốc tương đối súng phun V, được bố trí theo phương pháp Taguchi tạo thành 9 mẫu thí nghiệm để tạo lớp phủ dùng trong đánh giá (Hình 3).



Hình 1. Hệ thống thiết bị phun nhiệt HVOF HP-2700M.



Hình 2. Đồ gá phun bề mặt trong



Hình 3. Mẫu phun thực nghiệm

Bảng 1. Thông số chế độ phun các mẫu

Thí nghiệm	1	2	3	4	5	6	7	8	9
L (m)	0.20	0.20	0.20	0.25	0.25	0.25	0.30	0.30	0.30
P (g/phút)	20	26	32	20	26	32	20	26	32
V (m/s)	0.10	0.15	0.20	0.15	0.20	0.10	0.20	0.10	0.15

Bảng 2. Đặc tính vật liệu WC-12Co

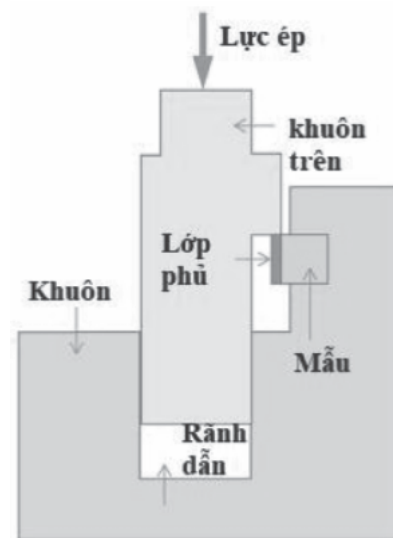
TT	Đặc tính	WC	Co
1	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	2785 ÷ 2830	1495
2	Độ bền nén (MPa)	6833	2927
3	Mật độ (g/cm ³)	15,88	8,9

2.2. Phương pháp kiểm tra chất lượng lớp phủ

Bột phun gồm WC-12Co có hình thái bề mặt và cấu trúc vi mô mặt cắt ngang lớp phủ được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét Nova Nano SEM 450 FEI (Nhật Bản); Độ xốp của lớp phủ được đo theo tiêu chuẩn ASTM B276-21 [10]; Xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu bằng cách sử dụng chùm tia X hẹp, đơn sắc, song song hướng vào mẫu. Trong nghiên cứu này, thiết bị D8-Advance của Bruker (Đức) được sử dụng để phân tích thành phần pha của lớp phủ.

Tiêu chuẩn ASTM E384-22 được sử dụng để đánh giá độ cứng của lớp phủ [11]. Quá trình đo độ cứng được thực hiện trên thiết bị IndentaMet 1106.

Để kiểm tra cường độ bám dính giữa lớp phủ và vật liệu nền, tiêu chuẩn JIS-H-8304-2017 được lựa chọn để sử dụng đánh giá [12]. Nguyên lý xác định cường độ bám dính theo phương pháp xác định ứng suất bám dính trượt của lớp phủ với vật liệu nền (Hình 4).



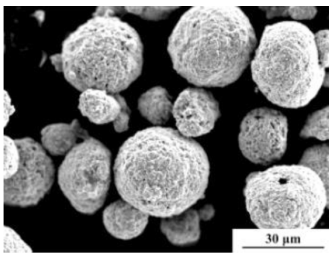
Hình 4. Nguyên lý thử độ bền bám dính lớp phủ

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

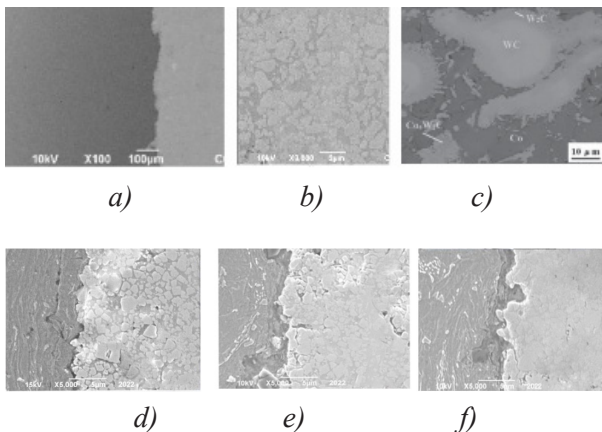
3.1. Hình thái bột phun và cấu trúc vi mô lớp phủ WC-12Co

Cấu trúc vi mô của vật liệu bột WC-12Co đã được nghiên cứu, thử nghiệm. Hình thái được mô tả gần như hình dạng cầu (Hình 5).

Phân tích cấu trúc vi mô lớp phủ thông qua ảnh SEM (Hình 6a) cho thấy lớp phủ liên kết với bề mặt vật liệu nền được hình thành bằng liên kết cơ học (là liên kết chính). Liên kết đó được hình thành do sự bám dính của hạt với phần nhấp nhô của bề mặt trong quá trình gia công nhám trước đó (Hình 6d,e,f). Coban đóng vai trò liên kết các hạt và liên kết của lớp phủ với chất nền (Hình 6b,c). Tuy nhiên, trong lớp phủ tồn tại độ xốp với kích thước nhỏ dao động từ $(0,5 \div 2,5) \mu\text{m}$ (Hình 6d). Ảnh SEM của lớp phủ cho thấy lớp phủ WC-12Co tạo bằng phun HVOF có độ kín khí cao.



Hình 5. Ảnh SEM hình thái bột WC-12Co



Hình 6. Cấu trúc vi mô lớp phủ

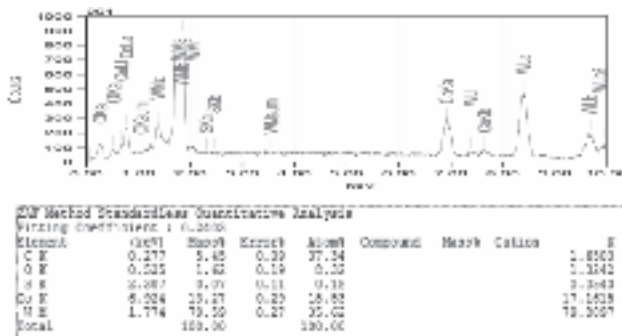
3.2. Độ xốp lớp phủ

Độ xốp của lớp phủ được xác định bằng kỹ thuật phân tích hình ảnh theo tiêu chuẩn ASTM B276-21 với sự hỗ trợ của kính hiển vi quang học Axioplan2-Carl Zeiss. Giá trị độ xốp đo được là giá trị trung bình được đo tại 5 vị trí

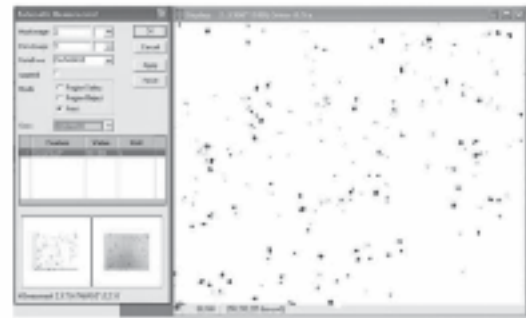
khác nhau trên cấu trúc mặt cắt ngang của lớp phủ. Kết quả phân tích độ xốp của một mẫu phủ thử nghiệm được thể hiện trên Hình 8. Kết quả đo độ xốp cho thấy các lớp phủ có độ xốp khác nhau tùy theo thông số phun HVOF dao động từ 1,48-3,06%. Mẫu có độ xốp thấp nhất khi phun thử nghiệm mẫu với khoảng cách phun 0,3 m, lưu lượng cấp bột là 20 g/phút và vận tốc súng phun tương đối là 0,20 m/s. Trong khi đó, mẫu có độ xốp cao nhất là 3,06% khi phun lớp phủ với khoảng cách phun 0,2 m, lưu lượng cấp bột 20 g/phút và tốc độ súng phun tương đối 0,10 m/s. Độ xốp phụ thuộc vào việc lựa chọn tối ưu các thông số phun như: kích thước hạt phun, tốc độ phun, lưu lượng bột phun và khoảng cách phun,...

3.3. Thành phần pha

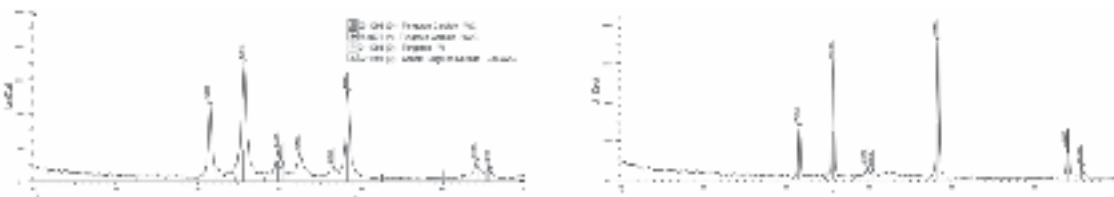
Hình 7 là kết quả phân tích EXD của bột WC-12Co. Kết quả phân tích thành phần pha của các mẫu phun trình bày ở Bảng 3. Qua Bảng 3 và Hình 6c cho thấy WC vẫn là thành phần chính, lượng WC chuyển biến chính tạo thành W_2C và $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$, trong khi lượng phân hủy tạo thành W là tối thiểu (Hình 9). Giai đoạn WC trải qua quá trình phân hủy để tạo ra W_2C , sau đó chuyển thành kim loại W khi đạt được nhiệt độ cao trong môi trường giàu oxy. Trong quá trình phun nhiệt, gồm khuếch tán từ WC vào ma trận và Co khuếch tán từ ma trận vào cacbua, tạo thành $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ hoặc $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$. Trong nghiên cứu này, $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ là thành phần pha được xác định. Trong trường hợp này, quá trình chuyển pha bị ảnh hưởng chủ yếu bởi thời gian tiếp xúc nhiệt của các hạt, do khoảng cách di chuyển của hạt tăng lên (tức là khoảng cách phun tăng lên). Kết quả là sự chuyển pha của W_2C và W tăng lên, sự hình thành $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ có xu hướng giảm đi, do đó lượng WC còn lại cũng có xu hướng giảm đi khi quá trình chuyển biến tăng lên.



Hình 7. Kết quả quét EXD của bột WC-12Co



Hình 8. Kiểm tra độ xốp lớp phủ



Hình 9. Phổ phân tích XRD xác định thành phần pha lớp phủ của hai mẫu

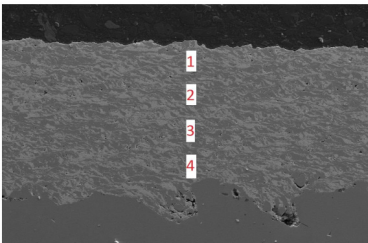
Bảng 3. Kết quả phân tích XRD thành phần pha của mẫu

TT	Thành phần (%)	Mẫu thí nghiệm								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	WC	64	72,5	60,6	71,9	58,2	71,5	53,1	61,6	53,7
2	W ₂ C	10,9	7,9	16,9	10,4	18,3	10,9	17,7	6,1	27
3	W	6,8	10,7	8,8	4,4	8,1	3,4	13,2	12,5	9,1
4	Co ₄ W ₂ C	18,3	8,8	13,7	13,2	15,4	14,2	16	19,8	10,1

3.4. Độ cứng lớp phủ

Quá trình đo được thực hiện bằng thiết bị IndentaMet 1106 với thang đo HV0.1 (tải trọng 100 g và thời gian tải 15 giây). Các điểm đo được bố trí dọc theo mặt cắt ngang của bề dày lớp phủ như hình 10. Giá trị kiểm tra độ cứng trên mẫu thể hiện trên bảng 4. Giá trị độ cứng đo được cao nhất trên các mẫu là 1247.2 HV, trong khi giá trị độ cứng thấp nhất đo được trên các mẫu là 1029.7 HV. Độ cứng lớp phủ của các mẫu lớn hơn 1000 HV và độ cứng giữa các mẫu khác nhau cho thấy sự thay đổi pha trong WC ảnh hưởng đến độ cứng lớp phủ. Do

đó, đặc tính chống mài mòn của lớp phủ WC-12Co cũng sẽ thay đổi. Việc kiểm soát nhiệt độ và sự biến đổi pha của WC sẽ góp phần nâng cao đặc tính của lớp phủ phun nhiệt và cho phép tạo ra các ứng dụng khác nhau trong kỹ thuật của vật liệu này.



Hình 10. Vị trí đo độ cứng lớp phủ

Bảng 4. Kết quả đo độ cứng của các mẫu

Mẫu	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Giá trị độ cứng (HV)	1176.3	1029.7	1150.2	1247.2	1185.5	1200.4	1233.1	1093.6	1083.1

3.5. Độ bám dính lớp phủ

Độ bền bám dính của lớp phủ được xác định theo tiêu chuẩn JIS-H-8304-2017, trong đó mẫu được phun phủ với độ dày khoảng 500 μm . Kết quả thử nghiệm độ bám dính cho thấy mẫu có cường độ bám dính cao nhất 65,6 MPa được phun ở khoảng cách phun 0,15 m, tốc độ dòng phun 26 g/phút và vận tốc tương đối của súng phun là 0,2 m/s. Độ bám dính của lớp phủ phụ thuộc vào các yếu tố chính như khoảng cách phun và nhiệt độ nóng chảy của các hạt. Kết quả thực nghiệm cho thấy khoảng cách phun khác nhau sẽ cho giá trị độ bám dính khác nhau tương ứng. Vì khoảng cách phun ảnh hưởng đáng kể đến năng lượng hạt trong quá trình va chạm do sự thay đổi năng lượng trong môi trường phun. Tốc độ dòng phun ảnh hưởng đến nhiệt độ hạt và sự xếp chồng của các lớp phủ trên bề mặt nền. Độ bền bám dính rất quan trọng đối với các ứng dụng thực tế trong việc chống ăn mòn và mài mòn. Do quá trình làm mát nhanh, sự khuếch tán vật liệu giữa lớp phủ và chất nền bị hạn chế xảy ra, do đó làm cho độ bám dính giữa lớp phủ và chất nền chủ yếu là một quá trình vật lý hơn là quá trình luyện kim hoặc hóa học.

4. KẾT LUẬN

Lớp phủ gồm WC-12Co được tạo trên bề mặt trong của chi tiết bằng phương pháp phun HVOF đã được nghiên cứu, đánh giá. Ba thông số công nghệ chế độ phun đã được khảo sát bao gồm khoảng cách phun, lưu lượng bột

và vận tốc súng phun tương đối. Các thông số phun được khảo sát ảnh hưởng lớn đến cơ tính lớp phủ được tạo ra và do đó ảnh hưởng lớn đến tuổi thọ chi tiết.

- Độ xốp của lớp phủ đạt giá trị thấp nhất 1,48% khi phun lớp phủ với tốc độ cấp bột 20 g/phút, vận tốc súng phun tương đối 0,2 m/s và khoảng cách phun 0,3 m.

- Độ cứng tế vi và cường độ bám dính của lớp phủ đạt giá trị cao nhất lần lượt là 1247,2 HV và 65,6 MPa.

- Phân tích XRD cho thấy sự hình thành các pha mới như WC (thành phần chính), W_2C , $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$.

- Với thành phần và cơ lý của lớp phủ các-bít WC-12Co bề mặt trụ trong đã được tạo ra bằng công nghệ HVOF, có thể ứng dụng tạo lớp phủ bằng vật liệu khác trên bề mặt trụ trong làm việc trong điều kiện chịu ăn mòn và mài mòn. ❖

Ngày nhận bài: 26/9/2024

Ngày phản biện: 15/10/2024

Tài liệu tham khảo:

- [1]. Matthews, S.; James, B., “Review of thermal spray coating applications in the steel industry: Part 1 – Hardware in steel making to the continuous annealing process”. J. Therm. Spray Technol. 2010, 19, 1267-1276. 

- [2]. Yang, G.-J.; Li, C.-J.; Zhang, S.-J.; Li, C.-X., “High-temperature erosion of HVOF sprayed Cr_3C_2 -NiCr coating and mild steel for boiler tubes”. J. Therm. Spray Technol. 2008, 17, 782-787.
- [3]. Padture, N.P.; Gell, M.; Jordan, E.H., “Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications”. Science 2002, 296, 280-284.
- [4]. Sartwell, B.D.; Bretz, P.E., “HVOF thermal spray coatings replace hard chrome”. Advanced Materials & Processes, Volume 156, No. 2, August 1999, pp. 25+.
- [5]. Vernhes, L.; Azzi, M.; Klemberg-Sapieha, J.E., “Alternatives for hard chromium plating: Nanostructured coatings for severeservice valves”. Mater. Chem. Phys. 2013, 140, 522-528.
- [6]. U. Selvadurai, P. Hollingsworth, I. Baumann, B. Hussong, W. Tillmann, S. Rausch, D. Biermann, “Influence of the handling parameters on residual stresses of HVOF-sprayed WC-12Co coatings”. Surface and Coatings Technology. 268, 30 (2015).
- [7]. S. Hong, Y. Wu, B. Wang, Y. Zheng, W. Gao, G. Li, “High-velocity oxygen-fuel spray parameter optimization of nanostructured WC-10Co-4Cr coatings and sliding wear behavior of the optimized coating”. Materials & Design. 55, 286 (2014).
- [8]. T. Sudaprasert, P.H. Shipway, D.G. McCartney, “Sliding wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings deposited with both gas-fuelled and liquid-fuelled systems”. Wear. 943-949. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00293-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00293-X).
- [9]. W. Fang, T.Y. Cho, J.H. Yoon, K.O. Song, S.K. Hur, S.J. Yoon, H.G. Chun, “Processing optimization, surface properties and wear behavior of HVOF spraying WC-CrC-Ni coating”. Journal of Materials Processing Technology. 209, 3561 (2009).
- [10]. ASTM B276-21, “Standard test method for apparent porosity in cemented carbides”. ASTM International.
- [11]. ASTM-E384-22, “Standard test method for microindentation hardness of materials”. ASTM International.
- [12]. JIS-H-8304-2017, “Test methods for build-up thermal spraying”, Japan.